

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-297832  
(43)Date of publication of application : 17.10.2003

(51)Int.Cl. H01L 21/3205  
H01L 21/314  
H01L 21/316  
H01L 21/768

(21)Application number : 2002-093649 (71)Applicant : JSR CORP  
TOSHIBA CORP  
(22)Date of filing : 29.03.2002 (72)Inventor : SHIODA ATSUSHI  
MIYAJIMA HIDESHI

## (54) MANUFACTURING METHOD FOR COPPER DAMASCENE STRUCTURE, AND COPPER DAMASSIN STRUCTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a copper damassin structure wherein the mismatch of dynamical characteristics between inorganic insulating layers used for a copper diffusion prevention insulating layer, a wiring layer, and a via layer is eliminated, and troubles such as exfoliation and cracking occurring in a CMP process in damascene formation and upon a heat cycle are solved.

**SOLUTION:** In the manufacture of a copper damassin structure, when copper and a barrier metal layer or either of them provided on an inorganic insulating film are chemically and mechanically polished, at least one kind of a metal oxide layer selected from among B, Al, Ga, In, Ti, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Zn, Cd, P, As, Sb, Bi, and Ce, or a silicon oxide layer with higher density than the inorganic insulating film is made to exist on the inorganic insulating film.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]** In case chemical mechanical polish of the copper and the barrier metal layer, or either which was prepared on the inorganic system insulator layer is carried out in manufacture of a copper pellet syn conformation On an inorganic system insulator layer, B, aluminum, Ga, In, Ti, germanium, Sn, Pb, The manufacture approach of the copper pellet syn conformation characterized by making the oxide layer of at least one kind of metal chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Zn, Cd, P, As, Sb, Bi, and Ce exist.

**[Claim 2]** A metaled oxide layer B, aluminum, Ga, In, Ti, germanium, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, The manufacture approach of the copper pellet syn conformation according to claim 1 which is what applies the solution of the precursor of the oxide of at least one kind of metal chosen from Zn, Cd, P, As, Sb, Bi, and Ce on an inorganic system insulator layer, heats it, and is formed.

**[Claim 3]** The manufacture approach of a copper pellet syn conformation according to claim 1 or 2 that an inorganic system insulator layer is a siloxane system insulator layer of specific inductive capacity 1.5–3.2.

**[Claim 4]** The manufacture approach of a copper pellet syn conformation according to claim 3 that the siloxane system insulator layer of specific inductive capacity 1.5–3.2 has a hydrocarbon group.

**[Claim 5]** The manufacture approach of the copper pellet syn conformation characterized by making the silicon oxide layer of a consistency higher than this inorganic system insulator layer exist on an inorganic system insulator layer in case chemical mechanical polish of the copper and the barrier metal layer, or either which was prepared on the inorganic system insulator layer is carried out in manufacture of a copper pellet syn conformation.

**[Claim 6]** The manufacture approach of the copper pellet syn conformation of claim 5 that an inorganic system insulator layer is a siloxane system insulator layer of specific inductive capacity 1.5–3.2.

**[Claim 7]** The manufacture approach of a copper pellet syn conformation according to claim 6 that the siloxane system insulator layer of specific inductive capacity 1.5–3.2 has a hydrocarbon group.

**[Claim 8]** The copper pellet syn conformation formed by the approach according to claim 1 to 7.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
  3. In the drawings, any words are not translated.
- 

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the manufacture approach of the detailed suitable copper pellet syn conformation for copper wiring formation of a semi-conductor, and the copper pellet syn conformation obtained by this about wiring formation of a semiconductor device.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The motion which converts a wiring material into copper from conventional aluminum is progressing with detailed-izing of a semiconductor device. the case where copper is used as a wiring material -- DAMASHIN -- dual DAMASHIN which law is used in many cases and can form beer wiring and trench wiring simultaneously also in it -- since law can reduce the manufacturing cost of a semiconductor device, it is regarded as desirable technique. Generally in the wiring structure which makes current and a silica an insulator layer, the copper wiring technique formed by this dual DAMASHIN method is spreading. and the further detailed-ized demand of a semiconductor device -- setting -- not only a wiring material but an insulating material -- low [ from the present silica (specific inductive capacity 4) ] -- examination changed to a dielectricity ingredient is also activated. As such a low dielectric material, the CVD method carbon content silica film, a spreading mold organic compound insulator, the spreading mold siloxane system film, etc. are mentioned. especially -- specific inductive capacity -- 2.5 or less Ultra The consistency of an ingredient is less than [ 1.3 g/cm<sup>3</sup> or it ], and also boils dynamic reinforcement markedly as compared with the conventional silica, and the low dielectric constant ingredient called low-k is weak. For example, generally a low dielectric constant ingredient is 15 or less GPa to silicas of an elastic modulus being 72GPa(s). The process severest when carrying out the laminating of the weak ingredient of such a mechanical strength and forming a pellet syn conformation is a chemical mechanical polish (CMP) process. Especially, many interfaces between dissimilar materials exist in a pellet syn conformation. The interfaces which a low dielectric constant ingredient has in this are the insulating layer for copper diffusion prevention, a low dielectric material and the conductive layer for copper diffusion prevention, a low dielectric material, etc. (refer to drawing 1 ). many of ingredients which touch these low dielectric material completely differ from a low dielectric material -- it has dynamic and a thermal property. Especially barrier metal produces the big compressive stress of hundreds MPa(s) after the membrane formation. Especially, in PVD, as compared with the side attachment wall of a trench and beer, barrier metal deposits on the insulating-layer top face, and big stress is concentrating on the insulating-layer top face and the interface of barrier metal. For example, in a CMP process, stress concentration [ in / that

the adhesion of an insulating layer and barrier metal is inadequate / an interface ] induces \*\*\*\*, and causes problems, such as exfoliation and crack initiation.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering new copper pellet syn form \*\*\*\* layered product structure, in order to solve the above-mentioned problem.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the copper pellet syn form \*\*\*\* layered product structure where the adhesive strength of an inorganic system insulator layer and a barrier metal layer has been improved by forming a metal oxidizing zone or the silicon oxide layer of a consistency higher than this inorganic system insulator layer in the upper layer of the inorganic system insulator layer which forms wiring and a beer layer, and allotting it in the medium with a barrier metal layer. Furthermore, according to this copper pellet syn form \*\*\*\* layered product structure, peeling between the barrier metal in the CMP process of copper and barrier metal and an inorganic insulating layer and a crack can be prevented, and the yield of a copper DAMASHIN wiring formation process can be raised.

[0005] The inorganic system insulator layer (refer to drawing 1 ) in inorganic system insulator layer layer this invention is a polysiloxane system insulator layer of specific inductive capacity 1.5-3.2, and it is desirable to have a hydrocarbon group. Although an inorganic system insulator layer can also be formed with a CVD method, it is desirable to form using the coating liquid which consists of a polysiloxane and an organic solvent. The compound expressed with the (A) following general formula (1) as a polysiloxane here The compound expressed with (it is hereafter called "compound (1)") and the following general formula (2) (It is hereafter called "a compound (2)") And at least one sort of silane compounds chosen from the group of a compound (henceforth "a compound (3)") expressed with the following general formula (3) can be hydrolyzed, and the condensed hydrolysis condensate can be mentioned.

R<sub>a</sub>Si(OR<sub>1</sub>)<sub>4-a</sub> .... (1)

(R shows a hydrogen atom, a fluorine atom or a univalent organic radical, and an organic radical univalent in R<sub>1</sub> among a formula, and a shows the integer of 1-2.)

Si<sub>4</sub> (OR<sub>2</sub>) .... (2)

(R<sub>2</sub> shows a univalent organic radical among a formula.)

R<sub>3b</sub>(R<sub>4O</sub>)<sub>3-b</sub>Si-(R<sub>7</sub>) d-Si(OR<sub>5</sub>)<sub>3-c</sub>R<sub>6c</sub> .... (3)

Among [type, in that R<sub>3</sub>-R<sub>6</sub> are the same or a difference, a respectively univalent organic radical, and b and c, it differs, the number of 0-2 is shown, and the same or the radical (it is here and n is the integer of 1-6) as which R<sub>7</sub> is expressed in an oxygen atom, a phenylene group, or -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, and d show 0 or 1. ]

[0006] Compound (1); in the above-mentioned general formula (1), an alkyl group, an aryl group, an allyl group, a glycidyl group, etc. can be mentioned as a univalent organic radical of R and R<sub>1</sub>. Moreover, as for R, in a general formula (1), it is desirable that it is an organic radical especially a univalent alkyl group, or a univalent phenyl group. Here, as an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. are mentioned, it is carbon numbers 1-5 preferably, and these alkyl groups may branch also by the shape of a chain, and the hydrogen atom may be further permuted by the fluorine atom etc. In a general formula (1), a phenyl group, a naphthyl group, a methylphenyl radical, an ethyl phenyl group, a chlorophenyl radical, a BUROMO phenyl group, a fluoro phenyl group, etc. can be mentioned as an aryl group.

[0007] As an example of a compound expressed with a general formula (1) Trimethoxysilane, triethoxysilane, tree n-propoxysilane, Tree iso-propoxysilane, tree n-butoxysilane, tree

sec-butoxysilane, Tree tert-butoxysilane, triphenoxy silane, fluoro trimethoxysilane, Fluoro triethoxysilane, fluoro tree n-propoxysilane, Fluoro tree iso-propoxysilane, fluoro tree n-butoxysilane, fluoro tree sec-butoxysilane, fluoro tree tert-butoxysilane, fluoro triphenoxy silane, etc.;

[0008] Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, methyl tree n-propoxysilane, Methyl tree iso-propoxysilane, methyl tree n-butoxysilane, Methyl tree sec-butoxysilane, methyl tree tert-butoxysilane, Methyl triphenoxy silane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, Ethyl tree n-propoxysilane, ethyl tree iso-propoxysilane, Ethyl tree n-butoxysilane, ethyl tree sec-butoxysilane, Ethyl tree tert-butoxysilane, ethyl triphenoxy silane, Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinyl tree n-propoxysilane, Vinyl tree iso-propoxysilane, vinyl tree n-butoxysilane, Vinyl tree sec-butoxysilane, vinyl tree tert-butoxysilane, Vinyl triphenoxy silane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tree n-propoxysilane, n-propyl tree iso-propoxysilane, n-propyl tree n-butoxysilane, n-propyl tree sec-butoxysilane, n-propyl tree tert-butoxysilane, n-propyl triphenoxy silane, i-propyltrimethoxysilane, i-propyl triethoxysilane, i-propyl tree n-propoxysilane, i-propyl tree iso-propoxysilane, i-propyl tree n-butoxysilane, i-propyl tree sec-butoxysilane, i-propyl tree tert-butoxysilane, i-propyl triphenoxy silane, sec-butyltrimethoxysilane, sec-butyltriethoxysilane, n-butyl tree n-propoxysilane, n-butyl tree iso-propoxysilane, n-butyl tree n-butoxysilane, n-butyl tree sec-butoxysilane, n-butyl tree tert-butoxysilane, n-butyl triphenoxy silane, sec-butyltrimethoxysilane, sec-butyltree n-propoxysilane, sec-butyltree iso-propoxysilane, sec-butyltree n-butoxysilane, sec-butyltree sec-butoxysilane, sec-butyltree tert-butoxysilane, sec-butyl-triphenoxy silane, t-butyltrimethoxysilane, T-butyltriethoxysilane, t-butyl tree n-propoxysilane, t-butyl tree iso-propoxysilane, t-butyl tree n-butoxysilane, t-butyl tree sec-butoxysilane, t-butyl tree tert-butoxysilane, t-butyl triphenoxy silane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, Phenyl tree n-propoxysilane, phenyl tree iso-propoxysilane, Phenyl tree n-butoxysilane, phenyl tree sec-butoxysilane, Phenyl tree tert-butoxysilane, phenyl triphenoxy silane, Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-truffe ROROPURO pill trimethoxysilane, gamma-truffe ROROPURO pill triethoxysilane, etc.;

[0009] Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, dimethyl-G n-propoxysilane, Dimethyl-G iso-propoxysilane, dimethyl-G n-butoxysilane, Dimethyl-G sec-butoxysilane, dimethyl-G tert-butoxysilane, A JIMECHIRUJI phenoxy silane, diethyldimethoxysilane, diethyldiethoxysilane, Diethyl-G n-propoxysilane, diethyl-G iso-propoxysilane, Diethyl-G n-butoxysilane, diethyl-G sec-butoxysilane, Diethyl-G tert-butoxysilane, a JIECHIRUJI phenoxy silane, G n-propyl dimethoxysilane, di-n-propyl diethoxysilane, G n-propyl-G n-propoxysilane, G n-propyl-G iso-propoxysilane, G n-propyl-G n-butoxysilane, G n-propyl-G sec-butoxysilane, G n-propyl-G tert-butoxysilane, a G n-propyl-G phenoxy silane, G iso-propyl dimethoxysilane, G iso-propyl diethoxysilane, G iso-propyl-G n-propoxysilane, G iso-propyl-G iso-propoxysilane, G iso-propyl-G n-butoxysilane, G iso-propyl-G sec-butoxysilane, G iso-propyl-G tert-butoxysilane, a G iso-propyl-G phenoxy silane, Di-n-butyl dimethoxysilane, di-n-butyl diethoxysilane, Di-n-butyl-G n-propoxysilane, di-n-butyl-G iso-propoxysilane, Di-n-butyl-G n-butoxysilane, di-n-butyl-G sec-butoxysilane, Di-n-butyl-G tert-butoxysilane, a di-n-butyl-G phenoxy silane, G sec-butyl dimethoxysilane, G sec-butyl diethoxysilane, G sec-butyl-G n-propoxysilane, G sec-butyl-G iso-propoxysilane, G sec-butyl-G n-butoxysilane, G sec-butyl-G sec-butoxysilane, G sec-butyl-G tert-butoxysilane, a G sec-butyl-G phenoxy

silane, G tert-butyl dimethoxysilane, G tert-butyl diethoxysilane, G tert-butyl-G n-propoxysilane, G tert-butyl-G iso-propoxysilane, G tert-butyl-G n-butoxysilane, G tert-butyl-G sec-butoxysilane, G tert-butyl-G tert-butoxysilane, a G tert-butyl-G phenoxy silane, Diphenyldimethoxysilane, a diphenyl-G ethoxy silane, diphenyl-G n-propoxysilane, Diphenyl-G iso-propoxysilane, diphenyl-G n-butoxysilane, ; such as diphenyl-G sec-butoxysilane, diphenyl-G tert-butoxysilane, a diphenyl JIFENOKI gardenia fruit run, and divinyl trimethoxysilane, can be mentioned.

[0010] Preferably, they are methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, methyl tree n-propoxysilane, methyl tree iso-propoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, diethyldimethoxysilane, diethyldiethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, and diphenyl diethoxysilane. these -- one sort -- or two or more sorts may be used simultaneously.

[0011] Compound (2); in the above-mentioned general formula (2), the same organic radical as a previous general formula (1) can be mentioned as a univalent organic radical. As an example of a compound expressed with a general formula (2), a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra--n-propoxysilane, tetra--iso-propoxysilane, a tetra--n-butoxy run, tetra--sec-butoxysilane, tetra--tert-butoxysilane, a tetra-phenoxy silane, etc. are mentioned. these -- one sort -- or two or more sorts may be used simultaneously.

[0012] Compound (3); in the above-mentioned general formula (3), the same organic radical as a previous general formula (1) can be mentioned as a univalent organic radical. R7 among general formulas (3) as a compound of an oxygen atom Hexamethoxy disiloxane, hexa ethoxy disiloxane, hexa phenoxy disiloxane, 1, 1, 1, 3, and 3-PENTA methoxy-3-methyl disiloxane, 1, 1, 1 and 3, and 3-pentaethoxy-3-methyl disiloxane, 1, 1, 1, 3, and 3-PENTA phenoxy-3-methyl disiloxane, 1, 1, 1, 3, and 3-PENTA methoxy-3-ethyl disiloxane, 1, 1, 1 and 3, and 3-pentaethoxy-3-ethyl disiloxane, 1, 1, 1, 3, and 3-PENTA phenoxy-3-ethyl disiloxane, 1, 1, 1, 3, and 3-PENTA methoxy-3-phenyl disiloxane, 1, 1, 1, 3, and 3-pentaethoxy-3-phenyl disiloxane, 1, 1, 1, 3, and 3-PENTA phenoxy-3-phenyl disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetramethoxy -1, 3-dimethyl disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetra-ethoxy -1, 3-dimethyl disiloxane, The 1, 1, 3, and 3-tetra-phenoxy -1, 3-dimethyl disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetramethoxy -1, 3-diethyl disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetra-ethoxy -1, 3-diethyl disiloxane, The 1, 1, 3, and 3-tetra-phenoxy -1, 3-diethyl disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetramethoxy -1, 3-diphenyl disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetra-ethoxy -1, 3-diphenyl disiloxane, The 1, 1, 3, and 3-tetra-phenoxy -1, 3-diphenyl disiloxane, 1, 1, 3-trimethoxy -1, 3-dimethyl disiloxane, 1, 1, 3-TORIETOKISHI - 1, 3, and 3-trimethyldisiloxane, 1, 1, 3-triphenoxy -1, 3, and 3-trimethyldisiloxane, 1, 1, 3-triethyl disiloxane, 1, 1, 3-TORIETOKISHI - 1, 3, and 3-triethyl disiloxane, 1, 1, 3-triphenoxy -1, 3, and 3-triethyl disiloxane, 1, 1, 3-trimethoxy -1, 3, and 3-triphenyl disiloxane, 1, 1, 3-TORIETOKISHI - 1, 3, and 3-triphenyl disiloxane, 1, 1, 3-trimethoxy -1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-diethoxy -1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-JIFENOKISHI - 1, 1, 3, and 3-tetraethyl disiloxane, 1, 3-diethoxy -1, 1, 3, and 3-tetraethyl disiloxane, 1, 3-JIFENOKISHI - 1, 1, 3, and 3-tetraethyl disiloxane, 1, 3-dimethoxy -1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl disiloxane, 1, 3-diethoxy -1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl disiloxane, 1, 3-JIFENOKISHI - 1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl disiloxane etc. can be mentioned.

[0013] Among these Hexamethoxy disiloxane, hexa ethoxy disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetramethoxy -1, 3-dimethyl disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetra-ethoxy -1, 3-dimethyl disiloxane,

1, 1, 3, and 3-tetramethoxy -1, 3-diphenyl disiloxane, 1, 3-dimethoxy - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-diethoxy - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-dimethoxy - 1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl disiloxane, 1, 3-diethoxy - 1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl disiloxane etc. can be mentioned as a desirable example.

[0014] In a general formula (3) d moreover, as a compound of 0 A hexamethoxy disilane, a hexa ethoxy disilane, a hexa phenoxy disilane, A 1, 1, 1, 2, and 2-PENTA methoxy-2-methyl disilane, 1, 1, 1 and 2, and 2-pentaethoxy-2-methyl disilane, A 1, 1, 1, 2, and 2-PENTA phenoxy-2-methyl disilane, 1, 1, 1 and 2, and 2-pentaethoxy-2-ethyl disilane, A 1, 1, 1, 2, and 2-PENTA methoxy-2-ethyl disilane, 1, 1, 1 and 2, and 2-pentaethoxy-2-phenyl disilane, A 1, 1, 1, 2, and 2-PENTA phenoxy-2-phenyl disilane, 1, 1, 1 and 2, and 2-pentaethoxy-2-phenyl disilane, A 1, 1, 1, 2, and 2-PENTA phenoxy-2-phenyl disilane, 1, 1 and 2, 2-tetramethoxy -1, 2-dimethyl disilane, 1, 1, 2, and 2-tetra-ethoxy -1, 2-dimethyl disilane, 1, 1 and 2, the 2-tetra-phenoxy -1, 2-dimethyl disilane, 1, 1, 2, and 2-tetramethoxy -1, 2-diethyl disilane, 1, 1 and 2, 2-tetra-ethoxy -1, 2-diethyl disilane, The 1, 1, 2, and 2-tetra-phenoxy -1, 2-diethyl disilane, 1, 1 and 2, 2-tetramethoxy -1, 2-diphenyl disilane, 1, 1, 2, and 2-tetra-ethoxy -1, 2-diphenyl disilane, 1, 1 and 2, the 2-tetra-phenoxy -1, 2-diphenyl disilane, 1, 1, 2-trimethoxy - A 1, 2, and 2-trimethyl disilane, 1 and 1, 2-TORIETOKISHI - 1, 2, and 2-trimethyl disilane, 1, 1, 2-triphenoxy - A 1, 2, and 2-trimethyl disilane, 1 and 1, 2-trimethoxy - 1, 2, and 2-triethyl disilane, 1, 1, 2-TORIETOKISHI - 1, 2, and 2-triethyl disilane, 1 and 1, 2-triphenoxy - 1, 2, and 2-triethyl disilane, 1, 1, 2-trimethoxy - 1, 2, and 2-triphenyl disilane, 1 and 1, 2-TORIETOKISHI - 1, 2, and 2-triphenyl disilane, 1, 1, 2-triphenoxy - 1, 2, and 2-triphenyl disilane, 1, 2-dimethoxy - A 1, 1, 2, and 2-tetramethyl disilane, 1, 2-diethoxy - 1, 1, 2, and 2-tetramethyl disilane, 1, 2-JIFENOKISHI - A 1, 1, 2, and 2-tetramethyl disilane, 1, 2-dimethoxy - 1, 1, 2, and 2-tetraethyl disilane, 1, 2-diethoxy - 1, 1, 2, and 2-tetraethyl disilane, 1, 2-dimethoxy - A 1, 1, 2, and 2-tetra-phenyl disilane, 1, 2-JIFENOKISHI - A 1, 1, 2, and 2-tetra-phenyl disilane etc. can be mentioned.

[0015] Among these A hexamethoxy disilane, a hexa ethoxy disilane, 1, 1, 2, and 2-tetramethoxy -1, 2-dimethyl disilane, 1, 1 and 2, 2-tetra-ethoxy -1, 2-dimethyl disilane, 1, 1, 2, and 2-tetramethoxy -1, 2-diphenyl disilane, 1, 2-dimethoxy - 1, 1, 2, and 2-tetramethyl disilane, 1, 2-diethoxy - A 1, 1, 2, and 2-tetramethyl disilane, 1, 2-dimethoxy - A 1, 1, 2, and 2-tetra-phenyl disilane, 1, 2-diethoxy - A 1, 1, 2, and 2-tetra-phenyl disilane etc. can be mentioned as a desirable example.

[0016] furthermore, in a general formula (3), as a compound of a radical by which R7 is expressed with -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Bis(trimethoxysilyl) methane, bis(triethoxy silyl) methane, Bis(tree n-propoxy silyl) methane, bis(tree i-propoxy silyl) methane, Bis(tree n-butoxy silyl) methane, bis(tree sec-butoxy silyl) methane, Bis(tree t-butoxy silyl) methane, 1, 2-bis(trimethoxysilyl) ethane, 1, 2-bis(triethoxy silyl) ethane, 1, 2-bis(tree n-propoxy silyl) ethane, 1, 2-bis(tree i-propoxy silyl) ethane, 1, 2-bis(tree n-butoxy silyl) ethane, 1, 2-bis(tree sec-butoxy silyl) ethane, 1, 2-bis(tree t-butoxy silyl) ethane, 1-(dimethoxymethyl silyl)-1-(trimethoxysilyl) methane, 1-(diethoxymethylsilyl)-1-(triethoxy silyl) methane, 1-(G n-propoxy methyl silyl)-1-(tree n-propoxy silyl) methane, 1-(G i-propoxy methyl silyl)-1-(tree i-propoxy silyl) methane, 1-(G n-butoxy methyl silyl)-1-(tree n-butoxy silyl) methane, 1-(G sec-butoxy methyl silyl)-1-(tree sec-butoxy silyl) methane, 1-(G t-butoxy methyl silyl)-1-(tree t-butoxy silyl) methane, 1-(dimethoxymethyl silyl)-2-(trimethoxysilyl) ethane, 1-(diethoxymethylsilyl)-2-(triethoxy silyl) ethane, 1-(G n-propoxy methyl silyl)-2-(tree

n-propoxy silyl) ethane, 1-(G i-propoxy methyl silyl)-2-(tree i-propoxy silyl) ethane, 1-(G n-butoxy methyl silyl)-2-(tree n-butoxy silyl) ethane, 1-(G sec-butoxy methyl silyl)-2-(tree sec-butoxy silyl) ethane, 1-(G t-butoxy methyl silyl)-2-(tree t-butoxy silyl) ethane, Bis(dimethoxymethyl silyl) methane, bis(diethoxymethylsilyl) methane, Bis(G n-propoxy methyl silyl) methane, bis(G i-propoxy methyl silyl) methane, Bis(G n-butoxy methyl silyl) methane, bis(G sec-butoxy methyl silyl) methane, Bis(G t-butoxy methyl silyl) methane, 1, 2-bis(dimethoxymethyl silyl) ethane, 1, 2-bis(diethoxymethylsilyl) ethane, 1, 2-bis(G n-propoxy methyl silyl) ethane, 1, 2-bis(G i-propoxy methyl silyl) ethane, 1, 2-bis(G n-butoxy methyl silyl) ethane, 1, 2-bis(G sec-butoxy methyl silyl) ethane, 1, 2-bis(G t-butoxy methyl silyl) ethane, 1, 2-bis(trimethoxysilyl) benzene, 1, 2-bis(triethoxy silyl) benzene, 1, 2-bis(tree n-propoxy silyl) benzene, 1, 2-bis(tree i-propoxy silyl) benzene, 1, 2-bis(tree n-butoxy silyl) benzene, 1, 2-bis(tree sec-butoxy silyl) benzene, 1, 2-bis(tree t-butoxy silyl) benzene, 1, 3-bis(trimethoxysilyl) benzene, 1, 3-bis(triethoxy silyl) benzene, 1, 3-bis(tree n-propoxy silyl) benzene, 1, 3-bis(tree i-propoxy silyl) benzene, 1, 3-bis(tree n-butoxy silyl) benzene, 1, 3-bis(tree sec-butoxy silyl) benzene, 1, 3-bis(tree t-butoxy silyl) benzene, 1, 4-bis(trimethoxysilyl) benzene, 1, 4-bis(triethoxy silyl) benzene, 1, 4-bis(tree n-propoxy silyl) benzene, 1, 4-bis(tree i-propoxy silyl) benzene, 1, 4-bis(tree n-butoxy silyl) benzene, 1, 4-bis(tree sec-butoxy silyl) benzene, 1, and 4-bis(tree t-butoxy silyl) benzene etc. can be mentioned.

[0017] Among these Bis(trimethoxysilyl) methane, bis(triethoxy silyl) methane, 1, 2-bis(trimethoxysilyl) ethane, 1, 2-bis(triethoxy silyl) ethane, 1-(dimethoxymethyl silyl)-1-(trimethoxysilyl) methane, 1-(diethoxymethylsilyl)-1-(triethoxy silyl) methane, 1-(dimethoxymethyl silyl)-2-(trimethoxysilyl) ethane, 1-(diethoxymethylsilyl)-2-(triethoxy silyl) ethane, Bis(dimethoxymethyl silyl) methane, bis(diethoxymethylsilyl) methane, 1, 2-bis(dimethoxymethyl silyl) ethane, 1, 2-bis(diethoxymethylsilyl) ethane, 1, 2-bis(trimethoxysilyl) benzene, 1, 2-bis(triethoxy silyl) benzene, 1, 3-bis(trimethoxysilyl) benzene, 1, 3-bis(triethoxy silyl) benzene, 1, 4-bis(trimethoxysilyl) benzene, 1, and 4-bis(triethoxy silyl) benzene etc. can be mentioned as a desirable example. these -- one sort -- or two or more sorts may be used simultaneously.

[0018] the molecular weight of the hydrolysis condensate of compound (1) - (3) -- the weight average molecular weight of polystyrene conversion -- it is -- usually -- 500-300,000 -- desirable -- 700-200,000 -- it is 1,000 to about 100,000 still more preferably.

[0019] Moreover, when each component of compound (1) - (3) is converted into a full hydrolysis condensate, it is desirable that a compound (3) is 5 - 40 % of the weight still more preferably five to 50% of the weight preferably five to 60% of the weight to the total amount of a compound (1), a compound (2), and a compound (3), and it is weight ] [ of [compound (1) ] < [weight of a compound (2)]. At a rate of each component converted into the full hydrolysis condensate, the mechanical strength of the paint film from which a compound (3) is obtained in less than 5% of the weight of the total amount of a compound (1) - a compound (3) falls, on the other hand, if it exceeds 60 % of the weight, absorptivity will become high and electrical characteristics will fall. Moreover, the reinforcement of the paint film obtained as the weight of a compound (1) is more than the weight of a compound (2) is inferior. In addition, in this invention, a full hydrolysis condensate means that from which it hydrolyzed 100% and became a SiOH radical, and the SiOR radical of compound (1) - (3) condensed still more nearly thoroughly, and became siloxane structure.

[0020] As for an inorganic system insulator layer layer, in this invention, it is desirable to form

by applying and heating the coating liquid which dissolved hydrolysis of the above-mentioned silane compound and a condensate in the organic solvent. As an organic solvent, at least one sort chosen from the group of alcoholic solvent, ketone solvent, an amide system solvent, ester solvent, and a non-proton system solvent is mentioned. In an organic solvent, alcoholic solvent is desirable. A spin coat, dipping, a roller blade, etc. are mentioned as the method of application of such coating liquid. The thickness in this case can form a paint film with a thickness of about 0.1–3 micrometers by coating once as desiccation thickness by about 0.05–1.5 micrometers in thickness, and 2 times coating. The thickness of the paint film to form is usually 0.2–20 micrometers.

[0021] As the heating approach in this case, a hot plate, oven, a furnace, etc. can be used and it can carry out under nitrogen-gas-atmosphere mind, argon atmosphere, and a vacuum under atmospheric air as a heating ambient atmosphere under the reduced pressure which controlled the oxygen density etc. Moreover, since the cure rate of the above-mentioned (A) component is controlled, if needed, it can heat gradually or ambient atmospheres, such as nitrogen, air, oxygen, and reduced pressure, can be chosen. thus, the silica or siloxane system film obtained -- specific inductive capacity -- 1.5–3.2 -- desirable -- 1.5–3.0 -- further -- desirable -- 1.8–2.8, and a film consistency -- usually -- 0.35 – 1.2 g/cm<sup>3</sup> -- desirable -- 0.4 – 1.1 g/cm<sup>3</sup> -- it is 0.5 – 1.0 g/cm<sup>3</sup> still more preferably. If the mechanical strength of a paint film falls and a film consistency exceeds 1.2 g/cm<sup>3</sup> on the other hand in less than three 0.35 g/cm, low specific inductive capacity will not be obtained. In this invention, the film which vapor-deposits the above-mentioned silane compound with a CVD method as an inorganic system insulator layer can also be used.

[0022] In metallic-oxide film this invention, on said inorganic system insulator layer The metallic-oxide film which uses as a configuration element at least one kind chosen from B, aluminum, Ga, In, Tl, germanium, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Zn, Cd, P, As, Sb, Bi, and Ce Or it is the description to form the silicon oxide compound film (henceforth the "metallic-oxide film" in accordance with these) with a consistency higher than an inorganic system insulator layer (refer to drawing 1 ).

[0023] As for the metallic-oxide film in this invention, it is desirable to form by applying and heating the coating liquid which dissolved the hydrolysis (part) condensate of the metal alkoxide of the above-mentioned metallic element in the organic solvent. As a metal alkoxide of this starting material, it is desirable that it is alkoxy silane. The same thing as the silane compound used as alkoxy silane in order to form an inorganic system insulator layer can be mentioned. As an organic solvent, at least one sort chosen from the group of alcoholic solvent, ketone solvent, an amide system solvent, ester solvent, and a non-proton system solvent is mentioned. In an organic solvent, alcoholic solvent is desirable. Although the metallic-oxide film usually carries out spreading baking of the hydrolysis (part) condensate of a metal alkoxide in this invention and is obtained, as a means for making the spreading film harden and insolubilize, it can contain a potential mold acid generator in a coating liquid system, and can also promote the hardening reaction in a membrane formation process. A latency heat acid generator and a latency photo-oxide generating agent can be mentioned as an acid generator used for such the object. An above-mentioned latency heat acid generator is a compound which usually generates preferably 50–450 degrees C of acids by heating at 200–350 degrees C, onium salt, such as sulfonium salt, benzothiazolium salt, ammonium salt, and phosphonium salt, is used, and a latency photo-oxide generating agent is usually a compound which generates an acid by the ultraviolet radiation exposure of 10–50mJ preferably one to 100 mJ. The burning temperature of

the paint film of the coating liquid which carries out the principal component of the hydrolysis (part) condensate of a metal alkoxide has the desirable temperature of 80 degree-C-450. A firing environments is usually calcinated under ordinary pressure nitrogen or a vacuum. Although the range of the film after membrane formation is 1nm – 500nm, it is usually used in 10nm – 200nm.

[0024] The formation approach of copper DAMASHIN of formation approach this invention of a copper pellet syn conformation is characterized by forming a metal oxide film in the upper layer of the inorganic system insulator layer which forms wiring and a beer layer. Membranes are formed by the above-mentioned approach on the silicon nitride usually formed by the plasma-CVD method which is an insulator layer for copper diffusion prevention, or the silicon carbide system film, and further, an inorganic system insulating layer forms membranes by the above-mentioned approach, and makes the metallic-oxide film copper pellet syn form \*\*\*\* layered product structure (refer to drawing 1). In case this copper pellet syn form \*\*\*\* layered product structure is formed, desiccation and where partial hardening (B stage) is carried out, a metallic-oxide membrane layer is applied and dried, partial hardening of the inorganic insulator layer layer can be carried out, and baking hardening of an inorganic system insulator layer layer and the metallic-oxide membrane layer can be carried out simultaneously. Since this approach can lower the heat balance of the whole wiring process, it is desirable. This copper pellet syn form \*\*\*\* layered product structure forms a DAMASHIN slot or/and a beer hall through FOTORISO and an etching process, and covers a slot or/and a beer hall with barrier metal, and copper should be embedded further in a wiring gutter and/or a beer hall (refer to drawing 2). The barrier metal by which the laminating was carried out to the copper by which the laminating was carried out to the excess, and the management of an insulating layer is removed by the chemical machinery grinding method (CMP). Its dielectric constant is high, and since a metal oxide-film layer shows the property of a conductor and a semi-conductor, it is not usually still more desirable as an insulating layer. Therefore, it is desirable to also remove the metallic-oxide membrane layer located in the lower layer of barrier metal at a CMP process (refer to drawing 3).

[0025]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained still more concretely. However, the following publications show the example of a mode of this invention generally, there is especially no reason and this invention is not limited by this publication. In addition, the section in an example and the example of a comparison and % show that it is weight section and weight %, respectively, unless it mentions specially.

[0026] The synthetic example 1 (preparation of the coating liquid for inorganic system insulator layers)

The maleic acid was added and it was referred to as pH=2.5, after adding methyl trimetoxysilane 15g (7.4g of full hydrolysis condensate conversions), and tetra-ethoxy silane 20g (5.8g of full hydrolysis condensate conversions) into 5g of 25% aqueous ammonia solutions, 320g of ultrapure water, and an ethanol 600g mixed solution and carrying out a reaction at 60 degrees C for 3 hours. Propylene glycol monopropyl ether 150g was added to this solution, it condensed under reduced pressure after that, and the constituent solution of 9% of solid content contents was obtained. The weight average molecular weight of polystyrene conversion of this hydrolysis condensate was 300,000. Here, weight average molecular weight was measured by the GPC method, and carried out polystyrene conversion.

[0027] The synthetic example 2 (preparation of the coating liquid for metallic-oxide film

formation)

(1) After dissolving tetramethoxy silane 106.4g in propylene glycol monopropyl ether 298g, it was made to stir by the three one motor, and solution temperature was stabilized at 60 degrees C. Next, 50g of ion exchange water in which 2.1g of maleic acids was dissolved was added in the solution over 1 hour. Then, after making it react at 60 degrees C for 4 hours, reaction mixture was cooled to the room temperature. After removing the solution which contains a methanol from reaction mixture at 50 degrees C by 90g evaporation, propylene glycol monopropyl ether 643g was added, and the solution (A) was obtained.

(2) As a (B) component, in the solution (A), bis(4-t-butylphenyl) iodonium camphor sulfonate 5g was added, it filtered with the filter made from polytetrafluoroethylene (trade name; Teflon) of 0.2-micrometer aperture, and the coating liquid for metallic-oxide film formation was obtained in it.

In the separable flask made from synthetic example 3 quartz, after making it dissolve in propylene glycol monoethyl ether 258g, pentaethoxy tantalum 25.7g was made to stir by the three one motor, and was stabilized in solution temperature of 60 degrees C. Next, it added in the solution, having bet propylene glycol monoethyl ether 64.6g containing 1.43g of ion exchange water for 30 minutes. Then, after making it react for 30 minutes at 60 degrees C, reaction mixture was cooled to the room temperature. The solution which contains the ethanol which is a by-product from reaction mixture at 50 degrees C was removed by 268g evaporation, propylene glycol monoethyl ether 93.3g was added and diluted, it filtered with the filter made from polytetrafluoroethylene (trade name; Teflon) of 0.2-micrometer aperture, and the coating liquid for metallic-oxide film formation was obtained.

In the separable flask made from synthetic example 4 quartz, after making it dissolve in propylene glycol monoethyl ether 235g, tetraisopropoxy titanium 49.8g was made to stir by the three one motor, and was stabilized in solution temperature of 60 degrees C. Next, it added in the solution, having bet propylene glycol monoethyl ether 58.8g containing 6.3g of ion exchange water for 30 minutes. Then, after making it react for 30 minutes at 60 degrees C, reaction mixture was cooled to the room temperature. The solution which contains the ethanol which is a by-product from reaction mixture at 50 degrees C was removed by 210g evaporation, propylene glycol monoethyl ether 175g was added and diluted, it filtered with the filter made from polytetrafluoroethylene (trade name; Teflon) of 0.2-micrometer aperture, and the coating liquid for metallic-oxide film formation was obtained.

[0028] The coating liquid for inorganic system insulator layers manufactured in the synthetic example 1 was applied with the spin coat method, and, subsequently was heated for 1 minute at 200 degrees C under nitrogen for 1 minute by 80 degrees C among atmospheric air on the substrate which formed the 400nm silicon nitride film by the usual plasma-CVD method on the example 1 silicon substrate. The specific inductive capacity of this inorganic system insulator layer was 2.3, and the consistencies were 1.2 g/cm<sup>3</sup>. Here, this specific inductive capacity and a consistency were computed from membranous thickness, the volume for which it asked from a membranous area, and membranous weight. Furthermore, subsequently heating heating of the coating liquid for metallic-oxide film formation manufactured in the synthetic example 2 was carried out for 1 minute at 200 degrees C among atmospheric air for 1 minute by 80 degrees C among spreading and atmospheric air. Furthermore, the layered product structure which consists of an inorganic system insulator layer layer of 500nm of thickness and a metallic-oxide membrane layer of 30nm of thickness was formed by heating at 425 degrees C under a vacuum for 1 hour. In addition, the consistency of this metallic-oxide membrane layer was 1.6. Here, the

consistency of this metal oxide layer was computed from membranous thickness, the volume for which it asked from a membranous area, and membranous weight. Furthermore, 100nm laminating was performed for the TaN film which is a barrier metal layer by PVD, and the layered product structure for bond strength measurement was formed. When this layered product structural-failure toughness for bond strength measurement was measured using the bending method 4 point, the high value of 4 J/m<sup>2</sup> was shown. Destruction was mainly in cohesive failure mode of an inorganic insulating layer. On the other hand, when the fracture toughness of the layered product of the structure except a metal oxide film layer was measured using the bending method 4 point from the layered product structure for bond strength measurement, the fracture toughness value was 1.5J/m<sup>2</sup>, and destructive mode was the interface of an inorganic insulating layer and a barrier metal layer. By the above experimental result, it was proved that the metal oxide film layer is functioning as a glue line between an inorganic insulating layer and a barrier metal layer. Moreover, when the layered product structure for bond strength measurement was formed using the metallic-oxide film formation important point coating liquid manufactured in the synthetic example 3 or the synthetic example 4 instead of the coating liquid for metallic-oxide film formation manufactured in the synthetic example 2 in the above, in any film, the metal oxide film layer was functioning as a glue line between an inorganic insulating layer and a barrier metal layer.

[0029]

[Effect of the Invention] In this invention, by considering as the configuration of such a layered product, the mismatch of the dynamics property between the inorganic insulating layers used for the insulating layer for copper diffusion prevention, a wiring layer, and a beer layer can be canceled, and completeness of the troubles produced at the time of the CMP process in pellet syn form \*\* or a thermo cycle, such as exfoliation and crack initiation, can be carried out.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
  3. In the drawings, any words are not translated.
- 

**DESCRIPTION OF DRAWINGS****[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is the block diagram of the copper pellet syn form \*\*\*\* layered product structure before carrying out the laminating of the barrier metal layer and copper in this invention.

**[Drawing 2]** It is the block diagram showing an example of the copper pellet syn conformation in front of CMP in this invention.

**[Drawing 3]** It is the block diagram showing an example of the copper pellet syn conformation after CMP in this invention.

---

**[Translation done.]**

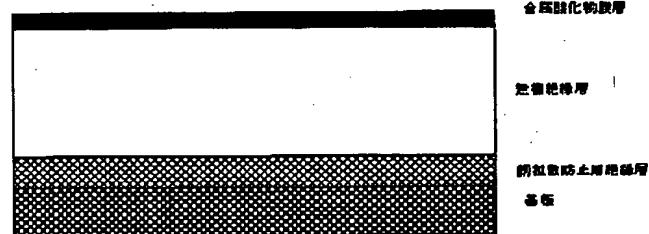
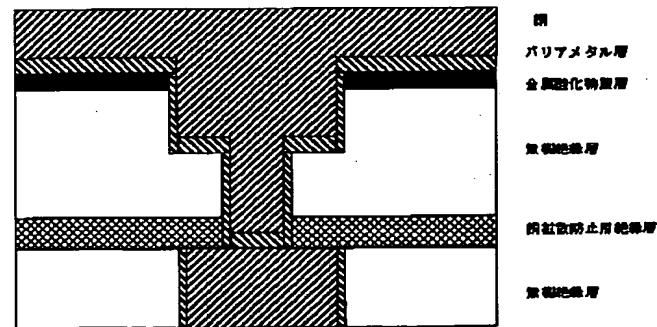
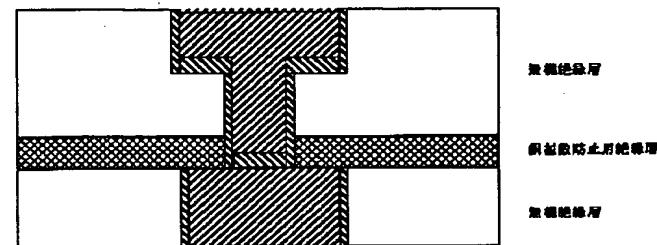
**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

**DRAWINGS****[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297832

(P2003-297832A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 L	21/3205	H 01 L 21/314	A 5 F 0 3 3
	21/314	21/316	M 5 F 0 5 8
	21/316	21/88	K
	21/768	21/90	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-93649(P2002-93649)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(71) 出願人 000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 塩田 淳

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅ダマシン構造の製造方法および銅ダマシン構造

(57) 【要約】

【課題】 銅拡散防止用絶縁層と配線層、ピア層に用いられる無機絶縁層間の力学特性のミスマッチを解消し、ダマシン形成におけるCMP工程やヒートサイクル時に生じる剥離、亀裂発生などの問題点を解決する銅ダマシン構造体を提供する。

【解決手段】 銅ダマシン構造の製造において、無機系絶縁膜上に設けた、銅およびバリアメタル層もしくはいずれか一方を化学的機械的研磨する際に、無機系絶縁膜上にB、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Zn、Cd、P、As、Sb、BiおよびCeより選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物層を存在させるか、あるいは、無機系絶縁膜上に該無機系絶縁膜よりも高い密度の酸化ケイ素層を存在させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅ダマシン構造の製造において、無機系絶縁膜上に設けた、銅およびバリアメタル層もしくはいずれか一方を化学的機械的研磨する際に、無機系絶縁膜上にB、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Zn、Cd、P、As、Sb、BiおよびCeより選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物層を存在させることを特徴とする銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項2】 金属の酸化物層が、B、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Zn、Cd、P、As、Sb、BiおよびCeより選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物の前駆体の溶液を無機系絶縁膜上に塗布し、加熱して形成されるものである請求項1記載の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項3】 無機系絶縁膜が比誘電率1.5～3.2のシロキサン系絶縁膜である請求項1または2記載の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項4】 比誘電率1.5～3.2のシロキサン系絶縁膜が炭化水素基を有する請求項3記載の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項5】 銅ダマシン構造の製造において、無機系絶縁膜上に設けた、銅およびバリアメタル層もしくはいずれか一方を化学的機械的研磨する際に、無機系絶縁膜上に該無機系絶縁膜よりも高い密度の酸化ケイ素層を存在させることを特徴とする銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項6】 無機系絶縁膜が比誘電率1.5～3.2のシロキサン系絶縁膜である請求項5の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項7】 比誘電率1.5～3.2のシロキサン系絶縁膜が炭化水素基を有する請求項6記載の銅ダマシン構造の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の方法により形成された銅ダマシン構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置の配線形成に関し、詳しくは、半導体の銅配線形成に好適な銅ダマシン構造の製造方法およびこれにより得られる銅ダマシン構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体装置の微細化にともない、配線材料を従来のアルミから銅へ転換する動きが進展している。銅を配線材料として用いる場合、ダマシン法が用いられることが多く、その中でもビア配線とトレンチ配線を同時に形成できるデュアルダマシン法は、半導体装置の製造コストを低減できるので好ましい手法と見られている。現在、シリカを絶縁膜とする配線構造において、このデュアルダマシン法によって形成される銅配線技術

が一般に普及しつつある。そして、半導体装置のさらなる微細化要求において、配線材料ばかりでなく、絶縁材料を現行のシリカ（比誘電率4）からより低誘電な材料へ切り替える検討も活発化している。このような低誘電材料としては、CVD法炭素含有シリカ膜、塗布型有機絶縁膜、塗布型シロキサン系膜などが挙げられる。特に、比誘電率が2.5以下のUltralow-kと呼ばれる低誘電率材料は、材料の密度が1.3 g/cm<sup>3</sup>もしくはそれ以下であり、力学的強度も従来のシリカと比較して格段に弱くなっている。例えば、弾性率は、シリカが72 GPaであるのに対して低誘電率材料は一般的に1.5 GPa以下である。このような機械的強度の弱い材料を積層し、ダマシン構造を形成する上で最も過酷なプロセスは、化学的機械的研磨（CMP）工程である。特に、ダマシン構造では、異種材料間の界面が多く存在する。この中で、低誘電率材料が有する界面は、銅拡散防止用絶縁層と低誘電材料、銅拡散防止用導電層と低誘電材料などである（図1参照）。これら低誘電材料と接する材料の多くは、低誘電材料と全く異なる力学的、熱的性質を有している。特に、バリアメタルは、その成膜後に数百MPaの大きな圧縮応力を生ずる。特に、PVD法では、トレンチ、ビアの側壁と比較して絶縁層上面にバリアメタルが沈積し、絶縁層上面とバリアメタルの界面には大きな応力が集中している。絶縁層とバリアメタルとの密着性が不十分であると、例えば、CMP工程において、界面における応力集中が軋撓を生み剥離や亀裂発生などの問題を引き起こす。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題を解決するために、新たな銅ダマシン形成用積層体構造を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、配線およびビア層を形成する無機系絶縁膜の上層に、金属酸化層、あるいは、該無機系絶縁膜よりも高い密度の酸化ケイ素層、を形成しバリアメタル層との間に配することで無機系絶縁膜とバリアメタル層との接着力を改善した銅ダマシン形成用積層体構造を提供するものである。さらには、この銅ダマシン形成用積層体構造により、銅およびバリアメタルのCMP工程におけるバリアメタルと無機絶縁層間の剥がれ、亀裂を防止し、銅ダマシン配線形成工程の収率を向上させることができる。

## 【0005】無機系絶縁膜層

本発明における無機系絶縁膜（図1参照）は、比誘電率1.5～3.2のポリシロキサン系絶縁膜であり、炭化水素基を有することが好ましい。無機系絶縁膜はCVD法で形成することもできるが、ポリシロキサンおよび有機溶剤からなる塗布液を用いて形成することが好ましい。ここで、ポリシロキサンとしては、（A）下記一般式（1）で表される化合物（以下、「化合物（1）」）と

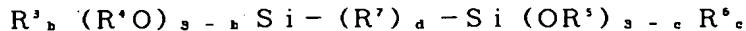
いう)、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」といふ)および下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物(3)」といふ)の群か\*



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機



(式中、R<sup>1</sup>は1価の有機基を示す。)



..... (1)

\* 基、R<sup>1</sup>は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)

..... (2)

..... (3)

[式中、R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup>は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、bおよびcは同一または異なり、0~2の数を示し、R<sup>7</sup>は酸素原子、フェニレン基または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-で表される基(ここで、nは1~6の整数である)、dは0または1を示す。]

【0006】化合物(1): 上記一般式(1)において、RおよびR<sup>1</sup>の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、Rは1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分歧していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0007】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-i so-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-i so-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど;

【0008】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i so-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-i so-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラ

- \* ら選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解し、縮合した加水分解縮合物を挙げることができる。
- 10 ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-i so-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリ-n-ブロボキシシラン、n-ブロビルトリ-i so-ブロボキシシラン、n-ブロビルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブロビルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブロビルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブロビルトリフェノキシシラン、i-ブロビルトリメトキシシラン、i-ブロビルトリエトキシシラン、i-ブロビルトリ-n-ブロボキシシラン、i-ブロビルトリ-i so-ブロボキシシラン、i-ブロビルトリ-n-ブトキシシラン、i-ブロビルトリ-sec-ブトキシシラン、i-ブロビルトリ-tert-ブトキシシラン、i-ブロビルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-i so-ブロボキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブロボキシシラン、sec-ブチルトリ-i so-ブロボキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブロボキシシラン、t-ブチルトリ-i so-ブロボキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-ブロボキシシラン、フェニルトリ-i so-ブロボキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニ

ルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロビルトリエトキシシランなど；【0009】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル- $\beta$ -ブロボキシシラン、ジメチル- $\beta$ -is o-ブロボキシシラン、ジメチル- $\beta$ -sec-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル- $\beta$ -ブロボキシシラン、ジエチル- $\beta$ -is o-ブロボキシシラン、ジエチル- $\beta$ -n-ブトキシシラン、ジエチル- $\beta$ -tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル- $\beta$ -sec-ブトキシシラン、ジエチル- $\beta$ -tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジエチル- $\beta$ -n-ブロビルジメトキシシラン、ジ- $n$ -ブロビルジエトキシシラン、ジ- $n$ -ブロビル- $\beta$ -is o-ブロボキシシラン、ジ- $n$ -ブロビル- $\beta$ -sec-ブトキシシラン、ジ- $n$ -ブロビル- $\beta$ -tert-ブトキシシラン、ジ- $n$ -ブロビル- $\beta$ -フェノキシシラン、ジ-is o-ブロビルジメトキシシラン、ジ-is o-ブロビルジエトキシシラン、ジ-is o-ブロビル- $\beta$ -n-ブロボキシシラン、ジ-is o-ブロビル- $\beta$ -is o-ブロボキシシラン、ジ-is o-ブロビル- $\beta$ -n-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロビル- $\beta$ -sec-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロビル- $\beta$ -tert-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロビル- $\beta$ -フェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル- $\beta$ -n-ブロボキシシラン、ジ-n-ブチル- $\beta$ -is o-ブロボキシシラン、ジ-n-ブチル- $\beta$ -sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル- $\beta$ -tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル- $\beta$ -フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチル- $\beta$ -is o-ブロボキシシラン、ジ-sec-ブチル- $\beta$ -sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル- $\beta$ -tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル- $\beta$ -フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル- $\beta$ -n-ブロボキシシラン、ジ-tert-ブチル- $\beta$ -is o-ブロボキシシラン、ジ-tert-ブチル- $\beta$ -sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル- $\beta$ -tert-ブトキシシラン

ン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-エトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-is o-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-se c-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブトキシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。

10 【0010】好ましくは、メチルトリメトキシシラン、  
メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-ブロボキ  
シシラン、メチルトリ-i so-ブロボキシシラン、エ  
チルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、  
ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラ  
ン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキ  
シシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエト  
キシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエ  
トキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニ  
ルジエトキシシランである。これらは、1種あるいは2  
20 種以上を同時に使用してもよい。

20 種以上を同時に使用してもよい。  
〔0011〕化合物(2)；上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロボキシシラン、テトラ-i s o -ブロボキシシラン、テトラ-n-ブトキシラン、テトラ-s e c -ブトキシシラン、テトラ-t e r t -ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

〔0012〕化合物(3)；上記一般式(3)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(3)のうち、R'が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-メチルジシロキサン、

ロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエチルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0013】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0014】また、一般式(3)において、dが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-メチルジシランなどを、好ましい例として挙げることができる。

ルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-トリエチルジシランなどを挙げることができる。

【0015】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、好ましい例として挙げることができる。

ましい例として挙げることができる。

【0016】さらに、一般式(3)において、R'が $-\left(\text{CH}_2\right)_n-$ で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-s e c-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-s e c-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタ

ン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げることができる。

【0017】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-s e c-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0018】化合物(1)～(3)の加水分解縮合物の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、500～300, 000、好ましくは、700～200, 000、さらに好ましくは1, 000～100, 000程度である。

【0019】また、化合物(1)～(3)の各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(3)が化合物(1)、化合物(2)および化合物(3)の総量に

対して5~60重量%、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは5~40重量%であり、かつ【化合物(1)の重量】<【化合物(2)の重量】であることが望ましい。完全加水分解縮合物に換算した各成分の割合で、化合物(3)が化合物(1)~化合物(3)の総量の5重量%未満では、得られる塗膜の機械的強度が低下し、一方、60重量%を超えると、吸水性が高くなり電気的特性が低下する。また、化合物(1)の重量が化合物(2)の重量以上であると、得られる塗膜の強度が劣る。なお、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)~(3)のSiOR基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。

【0020】本発明において、無機系絶縁膜層は、上記シラン化合物の加水分解、縮合物を有機溶媒に溶解した塗布液を塗布し、加熱することにより形成することが好ましい。有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。有機溶剤のなかではアルコール系溶媒が好ましい。このような塗布液の塗布方法としては、スピンドル、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2~20μmである。

【0021】この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。また、上記の(A)成分の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。このようにして得られるシリカまたはシロキサン系膜は、比誘電率が1.5~3.2、好ましくは1.5~3.0、さらに好ましくは1.8~2.8、膜密度が、通常、0.35~1.2g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.4~1.1g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.5~1.0g/cm<sup>3</sup>である。膜密度が0.35g/cm<sup>3</sup>未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm<sup>3</sup>を超えると低比誘電率が得られない。本発明において、無機系絶縁膜としては上記のシラン化合物をCVD法により蒸着する膜も使用することができる。

#### 【0022】金属酸化物膜

本発明では、前記無機系絶縁膜の上に、B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Zn, Cd, P, As, Sb, BiおよびCeより選ばれる少なくとも一種類を構成元素とする金属酸化物膜または無機系絶縁膜より密度が高い酸化ケイ素化合物膜（以下、こ

れらをあわせて「金属酸化物膜」という）を形成することが特徴である（図1参照）。

- 【0023】本発明における金属酸化物膜は、上記金属元素の金属アルコキシドの（部分）加水分解縮合物を有機溶剤に溶解した塗布液を塗布し、加熱することにより形成することが好ましい。この出発物質の金属アルコキシドとしては、アルコキシランであることが好ましい。アルコキシランとしては、無機系絶縁膜を形成するために用いるシラン化合物と同様のものを挙げることができる。有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。有機溶剤のなかでは、アルコール系溶媒が好ましい。本発明において金属酸化物膜は、通常、金属アルコキシドの（部分）加水分解縮合物を塗布焼成して得られるが、塗布膜を硬化、不溶化させるための手段として、塗布液系内に潜在型酸発生剤を含有し、成膜工程における硬化反応を促進させることもできる。このような目的で使用される酸発生剤として潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤を挙げることができる。上述の潜在性熱酸発生剤は、通常、50~450°C、好ましくは200~350°Cに加熱することにより酸を発生する化合物であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられ、潜在性光酸発生剤は、通常、1~100mJ、好ましくは10~50mJの紫外光照射により酸を発生する化合物である。金属アルコキシドの（部分）加水分解縮合物を主成分する塗布液の塗膜の焼成温度は80°C~450の温度が好ましい。焼成雰囲気は、通常、常圧窒素下もしくは真空下で焼成される。成膜後の膜は、1nm~500nmの範囲であるが、通常、10nm~200nmの範囲で使用される。

#### 【0024】銅ダマシン構造の形成方法

- 本発明の銅ダマシンの形成方法は、配線およびビア層を形成する無機系絶縁膜の上層に金属酸化膜を形成することを特徴とする。無機系絶縁層は、通常、銅拡散防止用絶縁膜であるプラズマCVD法で形成された窒化珪素または炭化珪素系膜上に上述の方法により成膜され、さらに金属酸化物膜を上述の方法により成膜を行い銅ダマシン形成用積層体構造とする（図1参照）。この銅ダマシン形成用積層体構造を形成する際に無機絶縁膜層を乾燥、部分硬化（Bステージ）した状態で金属酸化物膜層を塗布し、乾燥して部分硬化させ、無機系絶縁膜層と金属酸化物膜層とを同時に焼成硬化させることもできる。この方法は、配線工程全体の熱収支を下げるができるので好ましい。この銅ダマシン形成用積層体構造は、フォトリソ、エッチング工程を経て、ダマシン溝または／およびビアホールを形成し、バリアメタルで溝または／およびビアホールを被覆し、さらに銅が配線溝、および／またはビアホールに埋め込め込まれる（図2参

照)。余分に積層された銅および絶縁層上層部に積層されたバリアメタルは、化学機械研磨法(CMP)により除去される。金属酸化膜層は、通常、誘電率が高く、さらに、導電体、半導体の性質を示すので絶縁層として好ましくない。したがって、バリアメタルの下層に位置する金属酸化物膜層もCMP工程で除去することが好ましい(図3参照)。

## 【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0026】合成例1(無機系絶縁膜用塗布液の調製)  
25%アンモニア水溶液5g、超純水320gおよびエタノール600gの混合溶液中にメチルトリメトキシラン15g(完全加水分解縮合物換算7.4g)とテトラエトキシシラン20g(完全加水分解縮合物換算5.8g)を加え60°Cで3時間反応をさせたのち、マレイン酸を添加し $\text{pH}=2.5$ とした。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル150gを加え、その後、減圧下で濃縮し、固体分含有量9%の組成物溶液を得た。この加水分解縮合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は、30万であった。ここで、重量平均分子量は、GPC法により測定しポリスチレン換算した。

## 【0027】合成例2(金属酸化物膜形成用塗布液の調製)

(1) テトラメトキシシラン106.4gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル298gに溶解させた後、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60°Cに安定させた。次に、マレイン酸2.1gを溶解させたイオン交換水50gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60°Cで4時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。50°Cで反応液からメタノールを含む溶液を90gエバボレーションで除去したのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル643gを加えて溶液(A)を得た。

(2) 溶液(A)に、(B)成分として、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート5gを加え0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン(商品名:テフロン)製フィルターで濾過して金属酸化物膜形成用塗布液を得た。

## 合成例3

石英製セバラブルフラスコ中で、ベンタエトキシタンタル25.7gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル258gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度60°Cに安定させた。次に、イオン交換水1.43gを含むプロピレングリコールモノエチルエーテル64.6gを30分間かけて溶液に添加し

た。その後、60°Cで30分間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50°Cで反応液から副生成物であるエタノールを含む溶液を268gエバボレーションで除去し、プロピレングリコールモノエチルエーテル93.3gを加えて希釈し、0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン(商品名:テフロン)製フィルターで濾過して金属酸化物膜形成用塗布液を得た。

## 合成例4

石英製セバラブルフラスコ中で、テライソプロポキシタン49.8gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル235gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度60°Cに安定させた。次に、イオン交換水6.3gを含むプロピレングリコールモノエチルエーテル58.8gを30分間かけて溶液に添加した。その後、60°Cで30分間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50°Cで反応液から副生成物であるエタノールを含む溶液を210gエバボレーションで除去し、プロピレングリコールモノエチルエーテル175gを加えて希釈し、0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン(商品名:テフロン)製フィルターで濾過して金属酸化物膜形成用塗布液を得た。

## 【0028】実施例1

シリコン基板上に400nmの窒化珪素膜を通常のプラズマCVD法により形成した基板上に、合成例1で製造した無機系絶縁膜用塗布液をスピンドルコート法により塗布し、大気中80°Cで1分間、次いで窒素下200°Cで1分間加熱した。この無機系絶縁膜の比誘電率は、2.3、密度は1.2g/cm<sup>3</sup>であった。ここで、この比誘電率、密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。さらに、合成例2で製造した金属酸化物膜形成用塗布液を塗布、大気中80°Cで1分間、次いで大気中200°Cで1分間加熱加熱した。さらに、真空下425°Cで1時間加熱しすることにより膜厚500nmの無機系絶縁膜層と膜厚30nmの金属酸化物膜層からなる積層体構造を形成した。なお、この金属酸化物膜層の密度は1.6であった。ここで、この金属酸化物膜層の密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。さらに、PVD法によりバリアーメタル層であるTaN膜を100nm積層を行い、接着強度測定用積層体構造を形成した。この接着強度測定用積層体構造の破壊靭性を4ポイントベンディング法を用いて測定したところ、4J/m<sup>2</sup>という高い値を示した。破壊は、主に無機絶縁層の凝集破壊モードであった。一方、接着強度測定用積層体構造から金属酸化膜層を除いた構造の積層体の破壊靭性を4ポイントベンディング法を用いて測定したところ、その破壊靭性値は、1.5J/m<sup>2</sup>であり、破壊モードは、無機絶縁層とバリアーメタル層の界面であった。以上の実験結果により、金属酸化膜層が無機絶縁層とバリアーメタル層間に

50の接着層として機能していることが証明された。また、

上記において合成例2で製造した金属酸化物膜形成用塗布液の代わりに合成例3または合成例4で製造した金属酸化物膜形成要塗布液を用いて接着強度測定用積層体構造を形成したところ、いずれの膜も金属酸化膜層が無機絶縁層とバリアーメタル層間の接着層として機能していた。

【0029】

【発明の効果】本発明においては、このような積層体の構成とすることで、銅拡散防止用絶縁層と配線層、ピア層に用いられる無機絶縁層間の力学特性のミスマッチを\*

\*10

\*解消し、ダマシン形成におけるCMP工程やヒートサイクル時に生じる剥離、亀裂発生などの問題点を完全することができる。

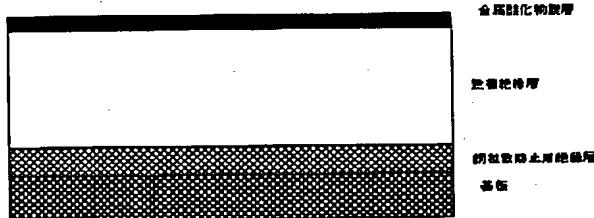
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるバリアーメタル層および銅を積層する前の銅ダマシン形成用積層体構造の構成図である。

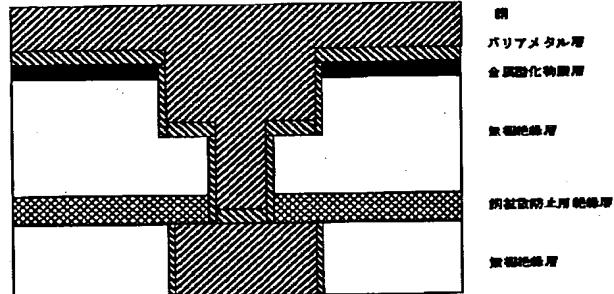
【図2】本発明におけるCMP前の銅ダマシン構造の一例を示す構成図である。

【図3】本発明におけるCMP後の銅ダマシン構造の一例を示す構成図である。

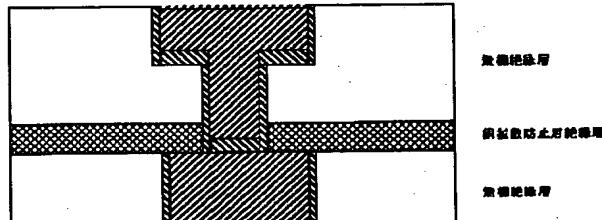
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(72)発明者 宮島 秀史  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

F ターム(参考) SF033 HH11 JJ01 JJ11 KK11 MM01  
MM02 MM12 MM13 NN06 NN07  
QQ48 RR01 RR03 RR06 RR09  
RR25 SS11 SS15 SS22 TT02  
WW09 XX14 XX17  
SF058 BA20 BD01 BD02 BD05 BF07  
BF46 BH04 BJ02